

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学 号：200133007

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

竹活性炭的制备及其性能研究

Preparation and Characteristics of Activated Carbon from Bamboo

马 柏 辉

指导教师姓名：叶李艺 副教授

专 业 名 称：化 学 工 程

论文提交日期：2004 年 5 月

论文答辩时间：2004 年 月

学位授予日期：2004 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2004 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要

英文摘要

第一章 文献综述.....1

第二章 实验..... 19

2.1 实验原料.....19

2.2 实验药品.....21

2.3 实验仪器.....21

2.4 实验装置与工艺流程 22

2.5 实验步骤..... 23

2.6 分析测试方法25

2.7 苯酚在竹活性炭上的吸附等温线测定.....26

2.8 苯酚在竹活性炭固定床上的穿透曲线测定.....26

第三章 氯化锌活化法制备竹活性炭28

3.1 工艺参数的确定..... 28

3.2 工艺参数的优化.....31

3.3 比表面积和孔结构分析.....40

3.4 小结.....41

第四章 氢氧化钾活化法制备竹活性炭.....43

4.1 原料的预处理.....43

4.2 正交试验设计.....43

4.3 正交试验结果分析.....45

4.4 比表面积和孔隙结构分析.....49

4.5 小结51

第五章 磷酸活化法制备竹活性炭	52
5.1 浸渍率的影响.....	52
5.2 活化温度的影响	54
5.3 活化时间的影响.....	56
5.4 比表面积和孔隙结构分析	57
5.5 小结	59
第六章 竹活性炭的性能比较与表征	60
6.1 活性炭产品吸附性能比较.....	60
6.2 表面状况分析.....	61
6.3 活性炭的孔隙构成	64
6.4 N_2 吸附等温线.....	65
6.5 活性炭表面性质.....	66
6.6 小结.....	69
第七章 苯酚在竹活性炭上的吸附	71
7.1 苯酚标准曲线的测定.....	71
7.2 苯酚在竹活性炭上的吸附平衡.....	72
7.3 苯酚在竹活性炭固定床上的吸附穿透曲线.....	78
7.4 固定床穿透曲线的数学模型.....	79
7.5 小结.....	87
第八章 总结	89
参考文献	92
附录	101
致谢	112

Contents

Abstract in Chinese

Abstract in English

Chapter 1 Introduction1

Chapter 2 Experiment19

2.1 Materials..... 19

2.2 Reagents.....21

2.3 Experimental instruments..... 21

2.4 Experimental flow sheet22

2.5 Experimental methods.....23

2.6 Analytical methods.....25

2.7 Adsorption equilibrium isotherm of phenol on activated carbon.....26

2.8 The breakthrough curve of phenol in activated carbon bed.....26

Chapter 3 Preparation of activated carbon by zinc chloride.....28

3.1 Determination of operation parameters.....28

3.2 The optimization of operation parameters..... 31

3.3 Specific surface area and pore size distribution.....40

3.4 Conclusion.....41

Chapter 4 Preparation of activated carbon by potassium hydroxide 43

4.1 Pretreatment of material..... 43

4.2 Orthogonal experimental method..... 43

4.3 Experimental results.....45

4.4 Specific surface area and pore size of distribution.49

4.5 Conclusion.....51

Chapter 5 Preparation of activated carbon by phosphoric acid.....52

5.1 Effect of the ratio of agent to material.....52

5.2 Effect of activation temperature.....54

5.3 Effect of the activation time.....56

5.4 Specific surface area and pore size distribution.....	57
5.5 Conclusion.....	59
Chapter 6 Characteristics of activated carbon.....	60
6.1 Adsorption properties of activated carbon.....	60
6.2 Surface analysis of activated carbon	61
6.3 Pore structure characteristics of on activated carbon.....	64
6.4 Adsorption equilibrium isotherms of N ₂ on activated carbon.....	65
6.5 The functional groups on surface of activated carbon.....	66
6.6 Conclusion.....	69
Chapter 7 The adsorption of phenol on activated carbon	71
7.1 Relation of phenol concentration and its absorbency	71
7.2 Adsorption equilibrium of phenol on activated carbon.....	72
7.3 Breakthrough curve of phenol in fixed-bed of activated carbon.....	78
7.4 Mathematical model of adsorption dynamics in the fixed-bed.....	79
7.5 Conclusion	87
Chapter 8 Summarization	89
References	92
Appendix	101
Acknowledgement	112

摘 要

活性炭具有丰富的内部孔隙结构和巨大的比表面积,作为一种优良的吸附剂广泛应用于生产和生活的各个方面。目前,世界活性炭产量达到 70 万吨以上,而且其需求量越来越大。我国拥有丰富的竹林和众多的竹制品加工企业,竹子和竹制品的废弃物没有充分利用,堆积或烧毁容易造成土壤酸化或大气污染。采用竹子加工和竹制品的废弃物替代木材等制备活性炭,不仅可以变废为宝,而且可以有效降低活性炭的生产成本。

本文以竹屑为原料,采用三种不同的化学活化法制备竹活性炭,考察制备工艺条件对活性炭产品表面结构和吸附性能的影响。研究了浸渍率、浸渍时间、活化温度和活化时间等制备工艺参数的变化对活性炭碘吸附值和亚甲基蓝脱色力的影响,从而获取了化学活化法制备竹活性炭的最佳工艺条件。分析了各种化学活化法中最佳竹活性炭样品的比表面积、孔隙结构、孔径分布、表面结构和官能团的情况。

实验结果表明,竹活性炭的最佳制备工艺条件随着活化剂的不同而不同。氯化锌活化法制备竹活性炭的最佳制备工艺参数为:活化温度 600 ,浸渍率 150%,活化时间 60min。对于氢氧化钾活化法,最佳的制备工艺条件为:活化温度 900 ,浸渍率 400%,活化时间 90min。而磷酸活化法的最佳工艺参数为:活化温度 500 ,浸渍率 150%,活化时间 60min。氢氧化钾活化法制备的竹活性炭具有丰富的微孔结构和巨大的比表面积($2415\text{m}^2/\text{g}$),表面的活化程度最完全,吸附性能也最好。磷酸法竹活性炭的吸附能力相对较低,但其活化温度在三者中最低,产品的灼烧残渣最少,中孔和大孔含量较多,中孔占全部孔隙的 57%。而氯化锌法活性炭的则介于两者之间。三种竹活性炭样品的表面结构各不相同。

同时,研究了竹活性炭的吸附时间、苯酚溶液 pH 值对活性炭苯酚吸

附能力的影响。在等温条件下,苯酚溶液在活性炭上的吸附大约在 8 h 之后基本上达到了平衡;当苯酚溶液 pH 值约为 7~8 时,竹活性炭对苯酚的吸附量达到最大值;吸附等温线较为符合 Freundlich 等温线方程。固定床床层的穿透时间为 60min 左右,吸附穿透曲线模型采用固相和液相阻力共同控制和线性推动力假设,多项式快速近似法求解,求解所得的穿透曲线模型得到了令人满意的结果。

关键词: 活性炭;竹屑;吸附;苯酚

Abstract

Activated carbon with abundant porosity and very high specific surface area is widely used in many fields of industries and our daily life. The total production of activated carbon is over 700,000 tons in the world. Nowadays, coal and wood are the commonly used raw materials to prepare activated carbon. In China, there are a lot of bamboos and their relative factories where bamboo sawdust is disposed. The result is that they make the environment polluted. In this study, the bamboo sawdust is used as raw material to prepare activated carbon.

Three series of activated carbon are prepared from bamboo by chemical activation with zinc chloride, potassium hydroxide and phosphoric acid. When characterizing the activated carbon by methylene blue number and iodine number, the optimum preparation conditions such as impregnation time, activation temperature, impregnation ratio and activation time are obtained. Those are activation temperature of 600 °C for ZnCl_2 and 900 °C for KOH, impregnation ratio of 150% for ZnCl_2 and 400% for KOH, and activation time of 60min. The optimum parameters of activated carbon prepared by H_3PO_4 are the same to those by ZnCl_2 except for the activation temperature of 500 °C.

The results show that the high adsorption capacities of activated carbon are associated with its internal porosity and properties such as specific surface area, pore size distribution and functional groups. Activated carbon prepared by KOH has a large specific surface area up to $2415\text{m}^2/\text{g}$ and abundant micro-porous structure, which are better than those by the two others. The pore size distribution of micro porosity is narrow. Many kinds of functional groups are found on the surface of activated carbon by FT-IR analysis. These functional groups affect the adsorption properties of activated carbon.

The adsorption value of phenol on activated carbon is affected by

adsorption time and pH of feed solution. The equilibrium time is no less than 8 hours. The equilibrium isotherm of phenol is a convex curve and its saturated adsorption capacity for phenol is 202mg/g. It is found that the experimental data on adsorption equilibrium isotherm of phenol on prepared activated carbon from bamboo can be fitted better by Freundlich isotherm equation. The breakthrough curve of phenol in the fixed-bed of activated carbon was measured. The time of breakthrough point is about 60 min. The assumptions for breakthrough curve model are not only solid phase and liquid phase resistances control but also linear driving force. Rapid approximate solutions for breakthrough curve are agreed with the experimental data.

Key Words: Activated Carbon; Bamboo sawdust; Adsorption; Phenol

第一章 文献综述

前 言

从十九世纪后半期，斯坦豪斯（Stanhou）和亨特（Hunter）分别做了木炭对多种有机蒸汽的吸附实验以来，人们才开始了对活性炭进行系统的研究^[1,2]。工业上最早应用木炭的领域是蔗糖精制。1900年德国人奥斯特雷杰科（Ostrejko）发明了氯化锌法生产活性炭的工艺。在第一次世界大战中，由于使用了毒气，而液相用活性炭容易破碎，因而大量进行气体用活性炭的研究。同样，在二战中，可靠性更高的防毒面具的需要使得活性炭的制造技术也取的很大的进展。这一时期，基础研究也有了进步。战后，随着化学工业的发展，作为气相以及液相吸附使用的活性炭的研究和应用，得到了很大的提高。

活性炭是一种以石墨微晶结构为基础的无定形碳，微晶的大小和相互取向各不相同。其表面从孔隙结构和表面化学的观点来看是非均一的。相当数量的杂原子或者结合在微晶的端部形成表面氧化物，或者进入碳原子的层内形成杂环化合物。表面以含氧官能团的形式分别存在着酸性官能团、中性官能团和碱性官能团。活性炭表面含氧量的多少对吸附性能有重要的影响^[3]。由于原料和生产工艺的不同，所制得的活性炭产品质量和性能存在较大的差异^[4,5]。活性炭是一种含碳的多孔性物质，包含有发达的孔隙结构（包括微孔、中孔和大孔）和很大的比表面积（高达 $3000\text{m}^2/\text{g}$ ）^[6]，是一种性能优良的吸附剂，广泛应用于水处理、气体的分离精制、冰箱的除臭、金属的提取、军事防护和环境保护等各个领域。

第一节 活性炭的制备工艺

1.1 活性炭的制备原料

活性炭是一种含碳材料，从理论上说，任何含碳材料都可以作为活性炭的原料。但工业上选择原料时，由于要考虑活化的难易、原料的品位、价格以及是否能大量供应等因素，所以能采用的原料就会受到限制。

现在大量研究活性炭所用的原料有木质材料的木屑、木片、纸浆废液；矿物类的煤、石油残渣、焦炭、石油沥青等；果壳类如椰壳、桃核、棕榈壳和杏壳等；生活废弃物如废旧轮胎、旧皮革、废弃塑料；农作物的副产品如甘蔗渣、玉米棒、麦秸秆、稻壳等。国内外有关采用竹子为原料制备活性炭的研究报道较少。国外只有日本研究机构进行了竹炭，竹醋液和竹制活性炭的研究^[7]；国内的也只有云南大学^[8]、湖南大学^[9]等有进行竹制活性炭的研究报道。工业上主要制备活性炭的原料是木屑、煤、椰壳以及一些高聚物^[10,11,12]。

原料中的灰分含量是关系到原料品位的重要因素。灰分的含量随着原料种类的不同而异。主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 等。这类的无机物成分的存在，往往影响产品的质量和吸附性能，因而，一般希望原料的灰分含量越少越好。

由于制备活性炭的原料不同，所制得的产品性能有较大的差异。木屑质地较为疏松，其内部组织中有许多空隙，活化剂容易进入原料的内部，所制的活性炭不仅有一定的微孔，而且还含有大量的大孔，适合吸附大分子物质，如色素等，但其机械性能较差。椰壳等果壳原料，由于质地较为坚硬，内部的天然孔隙较为致密，制得的产品含有大量的微孔，大孔很少，比表面积大，机械强度高，如椰壳活性炭等。由于各种煤中存在着产地和形成的时间不同，结构有很大的差别，产品性能介于木屑和果壳炭之间。

竹子质地较木屑更为疏松, 内含大量的纤维素和大量的细胞壁, 制备过程中产生大量的酸性物质和类似六角形的孔径约为几十微米的大孔, 具有很强的吸附能力, 但机械强度较差。

1.2 活性炭的生产工艺

活性炭的生产工艺按其活化剂的性质可分为化学活化法和物理活化法。化学活化法采用药品活化剂和原料混合均匀, 在回转炉中一定的温度下炭化和活化到所规定的时间, 冷却后即可得到产品。而物理活化法则包括炭化和活化两个步骤, 将原料烘干, 先在较低的温度下炭化后用二氧化碳或水蒸气在高温条件下活化一定时间, 即得产品。

1.2.1 化学活化法

化学活化法主要有氯化锌活化法、磷酸活化法和氢氧化钾活化法。

(1) 氯化锌法

氯化锌活化法是化学活化法中应用最广, 也是最成熟的一种活性炭制备方法, 最先由德国人发明。采用氯化锌为活化剂, 首先将原料洗净, 除去杂质, 并在 110°C 下烘干, 再在一定浓度的氯化锌溶液中浸渍, 在 $550^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 下炭化活化到所需的时间, 经充分的水洗和酸洗, 回收活化剂, 产品在 110°C 下干燥即可。以木屑为原料, 采用氯化锌活化法 3 吨左右的木屑就可以生产 1 吨的活性炭。氯化锌活化法的原理目前尚不太清楚, 众说纷纭。以 Catural 为代表的学者们^[13]认为 ZnCl_2 使得纤维素质原料发生脱氢并进一步芳构化, 从而形成了孔, 充分洗涤后, 多余的 ZnCl_2 等杂质被洗去。Ibarra 等人^[14]认为 ZnCl_2 的存在使得脱氢反应加快, 改变反应路径, 能在较低的温度下进行。一般认为, 氯化锌具有较强的脱水作用, 将原料中的氢元素和氧元素以水的形式脱去, 改变反应路径, 降低炭化、活化温度, 同时能够渗透到原料的内部, 在一定温度下将一部分的炭烧失, 侵蚀溶解纤维而形成细孔, 这些孔道就是活性点。

影响氯化锌活化法活性炭性能的主要因素有原料、浸渍率、活化温度和活化时间^[15,16]。采用木屑为原料氯化锌法制得的活性炭产品具有孔径分布较宽,过渡孔发达,适于吸附染料等大分子物质。采用果核和果壳为原料所制得的活性炭有发达的中孔和一定量的微孔。通过控制氯化锌的浓度和用量可以调节成品活性炭的孔径分布,以适应不同的用途。

氯化锌活化法制活性炭具有炭化、活化温度较低,孔道较大,产品收率高,活化时间短,一般用 20min~60 min 即可完成,生产工艺简单等优点,但也存在不足之处:由于氯化锌蒸气压的大小受温度的影响较大,如 508℃时蒸汽压为 330Pa,而在 610℃时则达到 13300Pa。所以,活化过程中氯化锌的大量挥发和洗涤时含锌废水的排放,对环境造成极大的污染^[17]。

由于我国的氯化锌活化法生产工艺和设备较为落后,因此生产过程中原料的利用率较低,活化剂的消耗较大。有文献报道^[18],在日本采用外热式两段法回转炉来制备活性炭,锌耗几乎为零。

(2) 磷酸活化法

磷酸在 200℃左右转化成焦磷酸,300℃左右变成偏磷酸,到 800℃左右才分解成 P_2O_5 ^[19]。由于磷酸活化法制活性炭活化温度一般为 400℃~600℃,所以,与氯化锌法相比具有对环境的污染程度较轻,因而也是工业上活性炭制备的主要方法之一。

Marit Jagtogen^[20]等人认为磷酸是一种中强酸,在活化过程中具有脱水的作用,也起着酸催化的作用。它能够促进键分裂反应,并通过环化、缩合,促进交联结构的形成。磷酸进入原料的内部与原料的无机物生成磷酸盐,具有膨胀的作用,增大碳微晶的距离,通过洗涤除去磷酸盐,可以得到发达的孔结构。同时,磷酸对于已经形成的炭能起进一步缓慢氧化的作用,侵蚀炭体而造孔。磷酸活化过程中气体介质起着关键的作用。在氮

气的作用下,所制得的活性炭比表面积较小。氧对磷酸活化法有着重要的作用,能提高活性炭的收率和比表面积^[21]。所以,在磷酸活化法制备活性炭的过程中,可以在气体介质中加入适当的氧气。

磷酸活化法对产品性能的影响因素主要是原料、原料与活化剂之比、活化时间和活化温度^[22]。有研究表明^[23],用煤为原料磷酸活化制得的活性炭比表面积随着煤品质的提高而降低。此外,磷酸和煤中的金属物质作用形成金属磷酸盐,如 Fe、Al、Si 的磷酸盐,且得到的活性炭灰分较高会降低其机械强度。Marit Jagtogen 等人^[24]认为磷酸活化法较适合生产以木质纤维为原料的活性炭。

磷酸活化法具有活化温度很低,污染程度较小,生产成本相对较低等优点。但是,其活性炭产品质量和收率较低。在生产过程中,酸耗较大,吨耗量达 0.35 (对 85% 的工业磷酸),也会造成环境恶化和污染危害^[25]。

(3) 氢氧化钾活化法

由于高比表面积的吸附剂随着环保要求的日益强烈而备受重视,因而高比表面积的活性炭生产工艺的研究一向是各研究机构的热点之一^[26]。20 世纪 70 年代,美国的 AMOCO 公司研究发现,在煤或石油焦中加入 KOH,活化后可以得到 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 的高比表面积的活性炭^[27];日本大阪煤气公司也以中间相炭微珠为原料,经 KOH 活化法得到比表面积高达 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭^[28];国内的研究较晚,大约从 90 年代初开始,中科院山西煤炭化学研究所的杨骏等人^[29]采用 Wannerberg 方法,用沥青中间相为原料,制得比表面积 $2400\text{m}^2/\text{g}$ 的活性炭;刘海燕等人^[30]以石油焦为原料制得比表面积 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 左右得活性炭。氢氧化钾作为活化剂,能够大大地增加活性炭的比表面积,从而提高活性炭的质量和吸附性能^[31]。制备高比表面积的活性炭大多采用以氢氧化钾为活化剂。

Wigmans 等人^[32]发现,含钾或钠的碱金属化合物可以促进生成微孔

发达的高比表面积活性炭；Ehrburger 等人^[33]研究了 KOH 与高挥发分的煤的共热反应，发现碱与煤之间生产碳酸盐的反应极易进行，200℃左右就有相当量的碱与煤生成碳酸盐。氢氧化钾是一种强碱，活化反应时，一部分 KOH 与原料反应生成 K_2CO_3 和 K_2O ，另一部分在温度为 500℃左右发生脱水反应生成 K_2O 。这些含钾化合物对炭的气化有催化作用：一方面， K_2CO_3 和 K_2O 直接与碳化物中的炭元素反应，增加活化速度；另一方面，含钾化合物在 $C-H_2O(g)$ 气化条件下，可形成表面络合物 $CO-K^+$ ，由于钾的供电子效应，使得碳链断裂，然后又形成络合盐，如此反复进行，在钾盐的活性点附近不断地产生气体。这样，碳化物不断地形成盐和剥蚀炭体，经酸洗将盐和多余的 KOH 洗掉，便形成孔道。

氢氧化钾对氧化反应有促进作用，在活性炭的活化过程中，能够分解产生二氧化碳等气体，这些气体能够起到进一步的活化作用。以煤为原料使用大量的氢氧化钾，制得的活性炭比表面积可以达到 $3000m^2/g$ 。有文献报道^[34]，加入氢氧化钾炭化后，能得到碳酸钾蒸汽，从而推测碳原子以碳酸钾的形式从煤中移出，具有特殊的多孔结构，成为笼形状结构。

虽然氢氧化钾活化法制得的活性炭具有大比表面积，发达的微孔结构等优点，但是，氢氧化钾使用量很大，且有很强的腐蚀性，对设备的要求苛刻。近年来，有研究采用碱性较弱的 K_2CO_3 、 K_3PO_4 来替代 KOH

【35,36,37】。

1.2.2 物理活化法

由于化学活化法中存在着（1）各工序产生酸性气体，特别是药品对设备造成的腐蚀；（2）制造装置的价格昂贵，复杂和难于自动化；（3）药品的回收不充分及金属离子残留在活性炭中，用途受到限制等方面的影响，所以物理活化法也占有重要的地位。

物理活化法主要包括水蒸气活化法和二氧化碳活化法。原料在一定温

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库